

저농도 실내공기 정화를 위한 염소화 및 방향족 탄화수소의 광촉매 분해

조완근·권기동·최상준·송동익*
경북대학교 환경공학과 · 경북대학교 화학공학과
(2003년 10월 28일 접수; 2004년 7월 8일 채택)

Photocatalytic Destruction of Chlorinated and Aromatic Hydrocarbons for Low-Level Indoor Air Cleaning

Wan-Kuen Jo, Ki-Dong Kwon, Sang-June Choi and Dong-Ik Song*

Department of Environmental Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

*Department of Chemical Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

(Manuscript received 28 October, 2003; accepted 8 July, 2004)

This study evaluated the technical feasibility of the application of TiO₂ photocatalysis for the removal of volatile hydrocarbons(VHC) at low ppb concentrations commonly associated with non-occupational indoor air quality issues. A series of experiments was conducted to evaluate five parameters (relative humidity (RH), hydraulic diameter (HD), feeding type (FT) of VHC, photocatalytic oxidation (PCO) reactor material (RM), and inlet port size (IPS) of PCO reactor) for the PCO destruction efficiencies of the selected target VHC. None of the target VHC presented significant dependence on the RH, which are inconsistent with a certain previous study that reported that under conditions of low humidity and a ppm toluene inlet level, there was a drop in the PCO efficiency with decreasing humidity. However, it is noted that the four parameters (HD, RM, FT and IPS) should be considered for better VHC removal efficiencies for the application of TiO₂ photocatalytic technology for cleansing non-occupational indoor air. The PCO destruction of VHC at concentrations associated with non-occupational indoor air quality issues can be up to nearly 100%. The amount of CO generated during PCO were a negligible addition to the indoor CO levels. These abilities can make the PCO reactor an important tool in the effort to improve non-occupational indoor air quality.

Key Words : Indoor air quality, Parameter, Photocatalytic oxidation, Removal efficiency, Volatile hydrocarbon

1. 서론

최근 생활 방식 변화에 따라 실내공간에서 지내는 시간이 증가함에 따라 이와 비례하여 실내 공기 질에 대한 관심도가 증가하고 있다. 특히, 휘발성 탄화수소화합물질(volatile hydrocarbons: VHC)의 경우 실내에 다양한 오염원이 존재하기 때문에 실외 공기보다는 실내공기 중 오염도가 높게 나타난다.^{1~3)} 대부분의 VHC는 자체 독성^{4,5)}과 실내공기에서의 고

농도 발생 빈도수가 많기 때문에 특별한 관심을 받고 있다^{6~9)}. 이러한 VHC의 환경적 중요성 때문에 개인 노출자의 건강 위해성을 감소시키기 위한 VHC 제어 기술 개발이 많은 관심을 받고 있는 실정이다.

VHC 제어기술 개발의 필요성에 부응하여 산화티타늄(TiO₂) 광촉매법이 공기 중 VHC 제어를 위해 성공적으로 활용되어 왔다^{10~15)}. 그러나, 이러한 광촉매 산화법 (photocatalytic oxidation: PCO)에 관한 선진 연구들은 전형적인 일반 실내 공간에서 접하는 농도인 ppb 수준보다 훨씬 높은 ppm 농도 수준에서 수행되었다. 그러나, ppm 수준의 농도에서 수행된 연구결과를 현실적으로 전형적인 일반 실내

Corresponding Author : Wan-Kuen Jo, Department of Environmental Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea
Phone : +82-53-950-6579
E-mail : wkjo@knu.ac.kr

공간에서 접하게 되는 ppb 농도 수준에 의심하여 적용하는 것이 항상 적합한 것만은 아니다¹¹⁾. 따라서, 본 연구는 전형적인 일반 실내 공기질과 관련되면서도 높은 건강 위해성을 유발시키는 ppb 농도 수준의 VHC를 개인 노출자의 건강 위해성을 최소화시킬 수 있는 수준으로 감소시키기 위해서 TiO₂ PCO 기술이 적용될 수 있는지 그 적합성을 평가하기 위해서 수행되었다. 연구 대상 VHC는 일반 실내 공기 중에 보편적으로 높게 측정되는 두 개의 염소계탄화수소와(trichloroethylene: TCE와 perchloroethylene: PCE) 방향족 탄화수소인 자일렌(xylene)이다. 이러한 VHC는 발암물질 또는 발암의심물질로 알려져 있기 때문에 노출이 아무리 적더라도 안전 농도가 없는 것으로 평가받고 있다^{4,5)}.

본 연구에서 평가되는 PCO 인자는 상대습도(RH), 수역학적 직경(HD), VHC 주입형태(FT), PCO 반응기의 재질(RM) 그리고 PCO 반응기의 주입부 크기(IPS)이다. 실제 실내환경에서 접하게 되는 다양한 습도에 PCO 기술이 적용되어야 하므로 습도는 가장 주요한 인자 중 하나이다. 그럼에도 불구하고 PCO 공기 정화과정에 대한 습도 영향은 명확하게 알려져 있지 않다. 일부 선진연구들이^{10,11,16~19)} 수증기 농도에 따른 PCO 공기 정화효율을 연구하기는 하였지만, 이들 연구들은 1 ppm 이상의 고농도에서 수행되었다. HD에 따라 유량과 자외선 강도가 달라지고 이로 인해 PCO 파괴 효율이 달라지기 때문에 PCO 효율과 관련하여 HD의 영향 또한 조사되어야 한다¹¹⁾. 여기서 HD는 원통형 반응기 내경에서 자외선 광원램프(UV lamp)의 외경을 뺀 값으로 정의된다. 최근 ppm 농도수준에서 TCE와 PCE가 방향족 VHC의 PCO 분해 효율을 증대시키는 것으로 보고되었기 때문에^{20,21)}, 본 연구에서는 ppb 농도 수준에서도 TCE와 PCE가 방향족 VHC의 PCO 분해 효율

을 증대시키는 지를 평가하고자 하였다. RM은 자외선 투과율, 그리고 IPS는 유입가스의 난류정도와 관련이 있기 때문에 이들 두 인자 또한 PCO 분해 효율과 관련하여 조사되었다.

2. 연구 방법

2.1. 실험장치

실험장치에 대한 개요도를 Fig. 1에 나타내었다. 본 연구에 이용된 PCO 반응기는 원통형 석영 또는 스테인레스스틸(SS)로 제작되고 내벽이 TiO₂촉매로 코팅되었다. 실린더형 UV 램프를 반응기내에 삽입하였고 가스를 반응기와 램프 사이의 빈 공간을 통하여 흐르게 고안하였다. 이러한 원통형 반응기 구조는 UV의 조사 분포가 비교적 균일하며 PCO 분해에 대한 여러 특성이 잘 알려져 있기 때문에 PCO 연구에 많이 이용되었다(Jacoby et al., 1995; Stevens et al., 1998). 반응기 내부의 난류를 증대시키고 이로 인해 반응기 내벽의 촉매 표면에 오염물질의 접촉 분포를 향상시키기 위하여 반응기의 유입부를 UV 광원과 수직되게 고안·제작되었다. 반응기 내벽은 20% Degussa P-25 slurry로 코팅되었다. 코팅된 반응기는 실내온도에서 한 시간 동안 건조되고 난 후에 450°C에서 30분 동안 가열되었다. 습도 조절을 위해서 활성탄 필터를 통과한 고 순도 공기를 물 중탕기(Cole-Parmer HAAKE W26)에 일부가 담겨져 있는 가습장치에 통과시켰다. RH는 습도계(Thermo Recorder TR-72S, T & D Co.)를 이용하여 PCO 반응기 유입부 직전에서 측정되었다. 유량 측정을 위해서 건조가스미터(dry gas meter: URG 3000-020C)로 검정된 로터미터(rotameters: 0 - 10 L/minutes)를 이용하였다. 표준농도 제조를 위해서 실린지 펌프(syringe pump: KdScientific Model 210)를 이용하여 표준물질을 혼합실(mixing chamber)

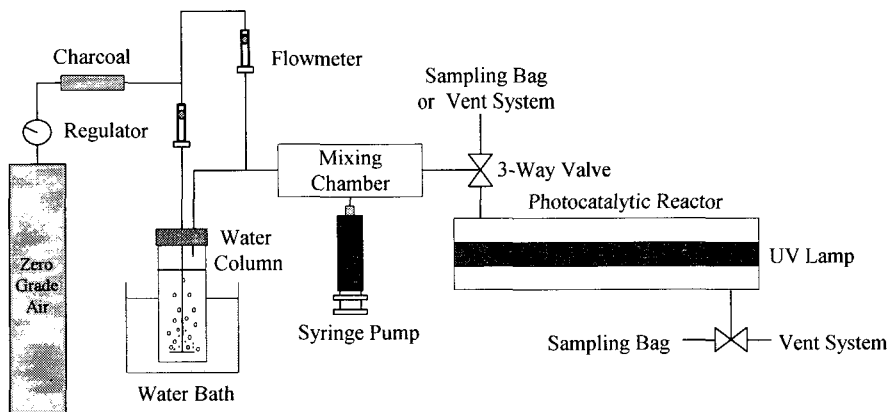


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental set-up.

안에 유입시키고 유량을 조절하였다. 오염물질의 응축을 예방하기 위하여 혼합실은 열선을 감아 120~130°C로 유지시켰다. 공기 시료 백(air bag)을 사용하여 유입 가스와 유출 가스의 시료를 채취하였다.

2.2. 실험 인자

본 연구에서 조사된 인자는 RH, HD, FT, RM, 그리고 IPS의 다섯 가지이다. RH의 경우 10%에서 100% 사이의 세 개의 습도범위(10-20%, 40-60% 및 80-100%)가 조사되었다. 습도 실험은 낮은 습도에서 높은 습도 순서로 수행되었다. HD영향 조사를 위하여 5.0 mm 및 20.0 mm HD가 이용되었다. HD 실험을 위해서 유량을 반응기의 유체 흐름 방향의 면적(flow area of the reactor)으로 나누어 계산되는 체류시간을 5초로 일정하게 유지시켰다. 조사된 유량 범위는 0.4 L/min에서 2.3 L/min 사이로서 선진연구^{11,15)}의 유량과 비슷한 수준이다. 방향족 VHC와 염소계 VHC의 혼합물에 대한 PCO 분해 효율을 평가하기 위하여 VHC 각각 및 혼합물로 반응기에 유입시켜 각 경우에 대하여 PCO 분해효율을 조사하였다. 두 개의 RM(석영과 SS)과 두 개의 IPS(2 mm 및 4 mm inside diameter (id))에 대해서도 PCO 분해효율이 조사되었다. 각 인자 실험을 위해서 고정되는 다른 변수들의 대푯값들을 Table 1에 나타내었다. 여기서 예외적으로 두 개의 FT가 이용되었다. RH는 ASHRAE에서 제시된 습도범위인 40-60%이었고 본 연구에서 이용된 HD (20.0 mm)와 FR (2.3 dm³ min⁻¹) 조건에서는 체류시간이 5초로 계산되었다. 본 연구에 이용된 오염물질의 유입농도는 일반 실내환경에서 측정되는 최대농도 수준이었다^{7,9,22,23)}. UV 광원은 실질적인 PCO 반응기에서 가

장 많이 이용되는 UV 세기를 제공하고^{13,15)} 본 연구에서 측정된 UV 세기는 5.0 mm와 20.0 mm 반응기 각각에 대하여 5.8 mW/cm 및 3.8 mW/cm이었다. UV 세기는 Black-Ray radiometer(Model J-221)를 이용하여 반응기의 HD의 절반에 해당하는 거리에서 측정되었다. 반응기 내벽에 코팅되는 TiO₂ light의 질량은 약 0.5 mg/cm로 계산되었다.

2.3. 실험절차 제어

각 시험을 위하여 다음과 같은 절차를 이용하였다: 첫 째, 공기 유량과 습도가 조절되었고 이를 위하여 반응기 출구에서 습도가 평형상태가 유지되는 것이 확인되었을 때 가습된 청정공기를 UV 광원이 켜진 상태의 PCO 반응기를 통과하게 하여 PCO 반응기를 5시간 내지 6 시간 동안 전처리 시켰다. PCO 반응기가 조사대상 VHC로 오염이 되지 않았다는 것을 확인한 후에 오염물질이 반응기 내로 주입되었다. 반응기 내에서 TiO₂ 촉매와 VHC가 평형상태에 있을 때 UV 광원을 켜다¹¹⁾. 나아가, PCO 반응시 생성이 될 수 있는 일산화탄소가 실내 공기 CO에 미치는 영향을 평가하기 위하여 실험 전 과정에서 반응기 유출구에서 일산화탄소의 농도를 측정하였다.

PCO 분해효율 E (%)는 다음의 방정식을 이용하여 결정되었다:

$$E = (C_0 - C_t) \times 100/C_0 \quad (1)$$

여기서 C_t는 평형상태에서 반응기 유입 농도이고 C₀는 반응기 출구 농도이다. 반응기 출구농도는 정상상태(steady state)에서 네 개의 반응기 출구 농도의 평균값이다.

2.4. 시료 채취 및 분석

각 공기 시료는 UV 램프를 켜기 전 후에 PCO 반응기의 입구와 출구에서 채취되었다. UV 램프를 켜기 전 180분 동안 반응기 출구에서의 정상상태를 확인하기 위하여 반응기 출구에서 시료 4개를 채취하였다. 180분 경과 후 UV 램프를 켜고 분해 효율을 조사하기 위하여 정해진 시간대 별로 시료를 채취하였다. VHC는 일정한 유량 조건에서 5 L 용량의 빈 테들라 백(Tedlar bag)을 이용하여 채취되었다. 이어서 개인시료 채취 펌프(A.P. Buck Inc. Model 1H)를 이용하여 채취된 공기를 테들라 백으로부터 0.5 g의 Tenax TA를 함유하는 0.64 cm 외경과 18 cm 길이의 SS 흡착 트랩(trap)으로 통과시켰다. 시료 채취시간은 1분에서 5분 사이로 유량에 따라 달랐다. 모든 시료는 실내 온도(18-26°C)에서 채취되었다.

채취된 공기 시료는 미국의 연방 환경 보호국(United States Environmental Protection Agency,

Table 1. Representative operating parameters

Parameters	Representative value
RH, %	40-60%
HD, mm	20.0
FR, dm ³ min ⁻¹	2.3
Reactor residence time, sec	5.0
Contaminant concentration, ppb	
Xylene	36
PCE	77
TCE	23
UV light source	8-W fluorescent black light (최대 352 nm)
RM	Glass
Reactor IPS, mm	4.0
UV light intensity, mW cm ⁻²	3.8
Weight of catalyst film, mg cm ⁻²	0.5
FT	Mixture of VOC

USEPA)의 방법 TO-1을 응용하여 Target Compound에 대해서 분석되었다. Capillary column (Supelco CarboWax 60m*0.53 mm inside diameter)과 불꽃이온화 검출기 (Flame Ionization Detector, FID)가 장치된 기체크로마토그래피 (Gas Chromatography, GC: Varian 3400-CX)와 열 탈착 장치 (Thermal Desorbing Unit, TDU: Tekmar Aerotrap 6000)가 분석을 위하여 이용되었다. GC의 온도프로그래밍(temperature programming)을 위해서 항온조(oven)의 초기 온도는 40 °C 에서 4분간, 온도 상승 속도는 8 °C/min, 그리고 최종 온도 200 °C로 조절되었다. TDU에서 열 탈착을 위해서 온도는 250 °C 그리고 열 탈착 시간은 8 분이 이용되었고, TDU에서의 운반 기체(carrier gas, N₂)의 유량은 10 mL/min, Transfer line의 온도는 250 °C 그리고 장치 내의 Valve 온도는 250 °C로 고정되었다.

분석 기기의 작동과 분석 절차의 질 보증을 위해서 실험실과 현장(field)의 공시료(blank sample) 그리고 외부 표준 물질이 이용되었다. 트랩의 전 처리와 보관 그리고 운송 중에 트랩의 오염을 확인하기 위해서 이용된 공시료를 분석한 결과에 근거하여 트랩의 외부 오염이 분석 결과에 영향을 미치지 않는 것으로 판단되었다. 매일의 분석 기기의 작동 여부와 기기 반응의 변화를 파악하기 위해서 이용된 외부 표준 물질의 분석 결과에 근거하여 두 개의 검정선이 이용되었다. 검출한계는 0.2 ppb에서 0.7 ppb 사이이었다. 한편, 일산화탄소(CO) 측정을 위하여 자동 자료 입력장치가 부착된 이동용 CO 모니터(CMCD-10P, GASTEC Co.)를 이용하였다. CO의 측정 질 보증을 위하여 매 사용 당일에 영점가스(zero gas)와 스펠가스(span gas)가 이용되었다. 검정과정과 측정을 모두 전기 대신에 전지를 일관성 있게 사용하여 전원의 변화에 따른 측정 오차를 최소화하였다. 사용된 CO 모니터는 0.1 ppm까지 측정이 가능하다.

3. 결과 및 고찰

PCO 분해 효율과 관련한 다섯 개 인자(RH, HD, FT, RM, 및 IPS)를 평가하는 실험들이 수행되었고 해당 결과들이 Fig. 2에서 Fig. 6까지 제시되었다. 이 그림들에서 “제로(zero)”분에 나타난 VHC 농도는 PCO 반응기의 유입구 농도를 의미한다. 유입구 농도와 유출구 농도가 상호 유사하기 때문에 UV 램프가 켜지기 전에 나타난 일련의 VHC농도가 모든 실험조건에 대하여 흡착과정이 30분 이내에 평형상태에 도달하였음을 알 수 있다. 더욱이, UV 램프를 켜 30분 이후로 유출구 농도가 거의 일정하게 나타났기 때문에 UV 램프를 켜 후 측정된 일련의

유출구 VHC농도는 30분 이내에 정상상태에 도달함을 알 수 있다. 따라서, 본 연구에서 보고되는 PCO 분해 효율은 정상상태에서의 결과이다. PCO 반응기에서의 VHC는 산소분자 또는 TiO₂가 UV 광선에 조사될 때 발생시키는 반응성이 높은 전자와 양공에 의해서 생성되는 수산기 라디칼 그리고 슈퍼산소이온(super-oxide ion)과 반응하여 분해된다^{10~15}.

3.1. RH 영향

PCO 분해효율에 대한 습도 영향이 건조환경과 습한환경을 모두 포함하는 세개의 RH 범위(10-20, 40-60 및 80-100%)에서 조사되었다. Fig. 2는 세 개의 다른 RH 범위에 대하여 UV 램프를 켜기 전후에 측정된 VHC 농도를 보여준다. 각 RH 범위에 대하여 조사대상 VHC의 PCO 분해효율을 계산하기 위하여 UV 램프를 켜기 전후의 VHC 농도를 비교하였다. Table 2에 나타낸바와 같이 조사대상 VHC 어떤 것에 대해서도 PCO 분해효율은 습도의 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 낮은 습도(8% RH) 높은 톨루엔 농도(2130 ppb) 조건에서 PCO 분해효율은 습도가 감소함에 따라 떨어지는 것으로 보고한 Obee와 Brown 연구¹¹⁾와 대조된다. 이 선진연구는 PCO 분해효율의 감소가 습도 감소에 따른 촉매 표면의 수산기 라디칼 농도의 감소 때문으로 추정하고 있다. 또한 이 선진연구는 높은 습도(> 80% RH)와 높은 톨루엔 농도(8000 ppb) 조건에서 습도가 증가함에 따라 PCO 분해효율도 증가하는 것으로 보고하였다. 그러나, 다소 낮은 습도에서 높은 습도(> 20% RH)와 낮은 톨루엔 농도(500 ppb)에서는 습도가 증가함에 따라 오히려 PCO 분해효율은 감소하는 것으로도 보고되었다. 이 선진 연구에서는 실험에서 얻은 일련의 결과를 이용하여 습도에 대한 PCO 분해효율은 촉매 표면상에서 물 분자와 오염물질간의 경쟁적 흡착의 결과에 따라 달라지는 것으로 설명하고 있다. 이와는 달리, 본 연구 결과는 물 분자와 오염물질간의 흡착 경쟁 또는 수산기 라디칼 농도 어떤 것도 PCO 분해효율에 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 본 연구와 선진 연구 사이의 이러한 차이는, Obee와 Brown연구¹¹⁾에서 지적된 바와 같이, PCO 분해효율이 RH와 유입농도의 복합작용에 따라 달라지기 때문으로 이해된다. 따라서, 비록 장래 추가연구에서 확인이 요구되지만 본 연구에서 이용된 낮은 농도(ppb)와 선진 연구에서 이용된 높은농도(ppm)가 서로 다른 연구 결과를 가져왔을 수 있다.

3.2. HD 영향

PCO 분해효율에 대한 HD 영향을 평가하기 위하여 두 개의 HD(5.0 mm와 20.0 mm)를 가진 반응기

저농도 실내공기 정화를 위한 염소화 및 방향족 탄화수소의 광촉매 분해

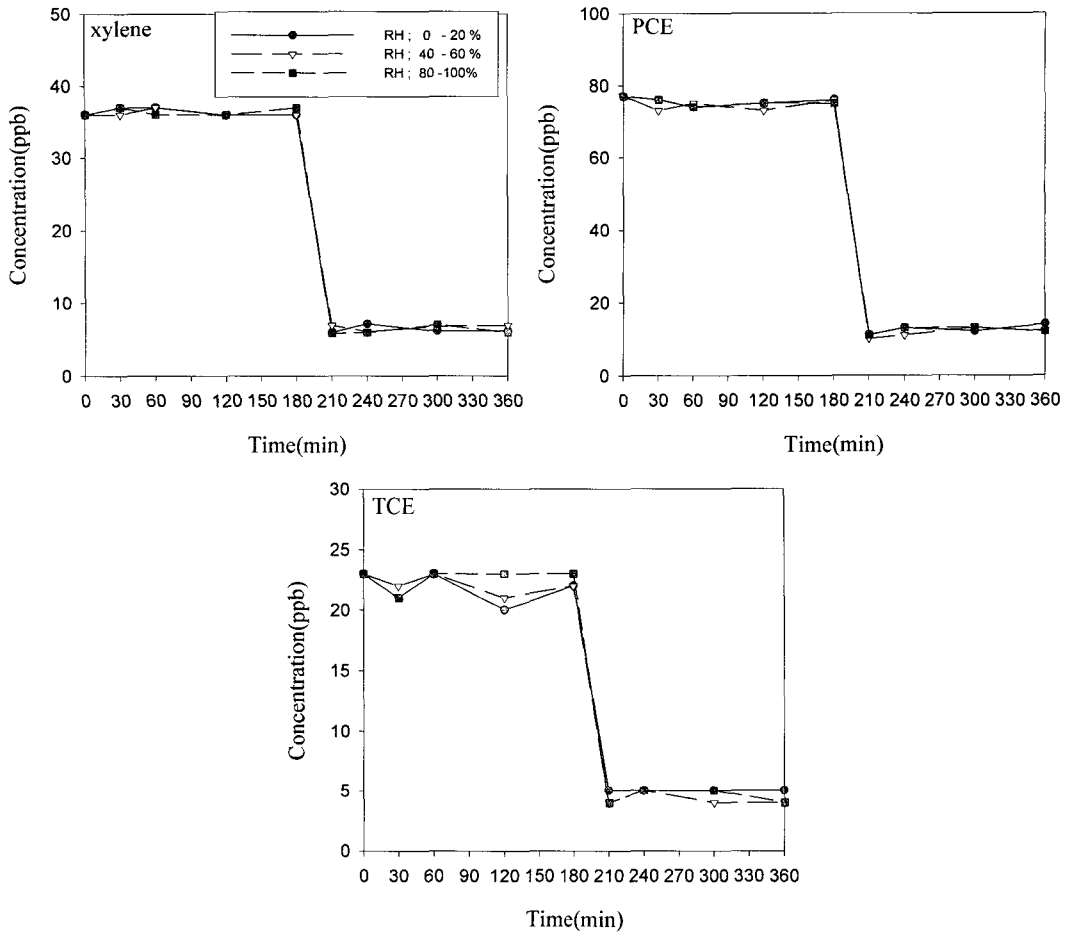


Fig. 2. Concentrations of xylene, PCE and TCE measured prior to and after turning on UV lamp for three different RH ranges. The VOC concentrations shown at 'zero' minute in the figures indicate the inlet concentrations and the other concentrations outlet concentrations. UV lamp was turned on at 181 min.

가 이용되었다. Fig. 3에 두 개의 반응기를 이용하는 실험 과정 중에 측정된 VHC 농도가 나타난다. PCO 분해효율에 대한 반응기내 체류시간의 영향을 제거하기 위하여 본 실험은 동일한 체류시간(5초)에서 수행되었다. 동일한 체류시간은 5.0 mm와 20.0 mm

HD 반응기 각각에 대하여 0.4 L/min와 2.3 L/min의 유량을 이용하여 조절되었다. Table 2에 나타난 바와 같이 5.0 mm HD를 갖는 반응기에 대하여 조사 대상 VHC의 분해효율은 100%에 가깝게 나타났다. 이러한 높은 분해 효율은 PCO 기술이 일반 실내환

Table 2. PCO conversion efficiency (%) of all target VOC according to experimental condition

Compound	Mixture						Individual ^a
	RH, %			HD ^c ,mm	RM ^c	IPS ^c ,mm	
	10-20	40-60 ^b	80-100	5.0	SS	2.0	
Xylene	82	82	83	98	87	92	74
PCE	84	85	84	95	92	89	82
TCE	84	82	80	99	90	88	84

^aExperimental conditions shown in Table 1 were employed for RH, HD, RM and IPS

^bExperimental conditions shown in Table 1 were employed for HD (20 mm), RM (glass), and IPS (4.0 mm)

^cRH range employed was 40-60%

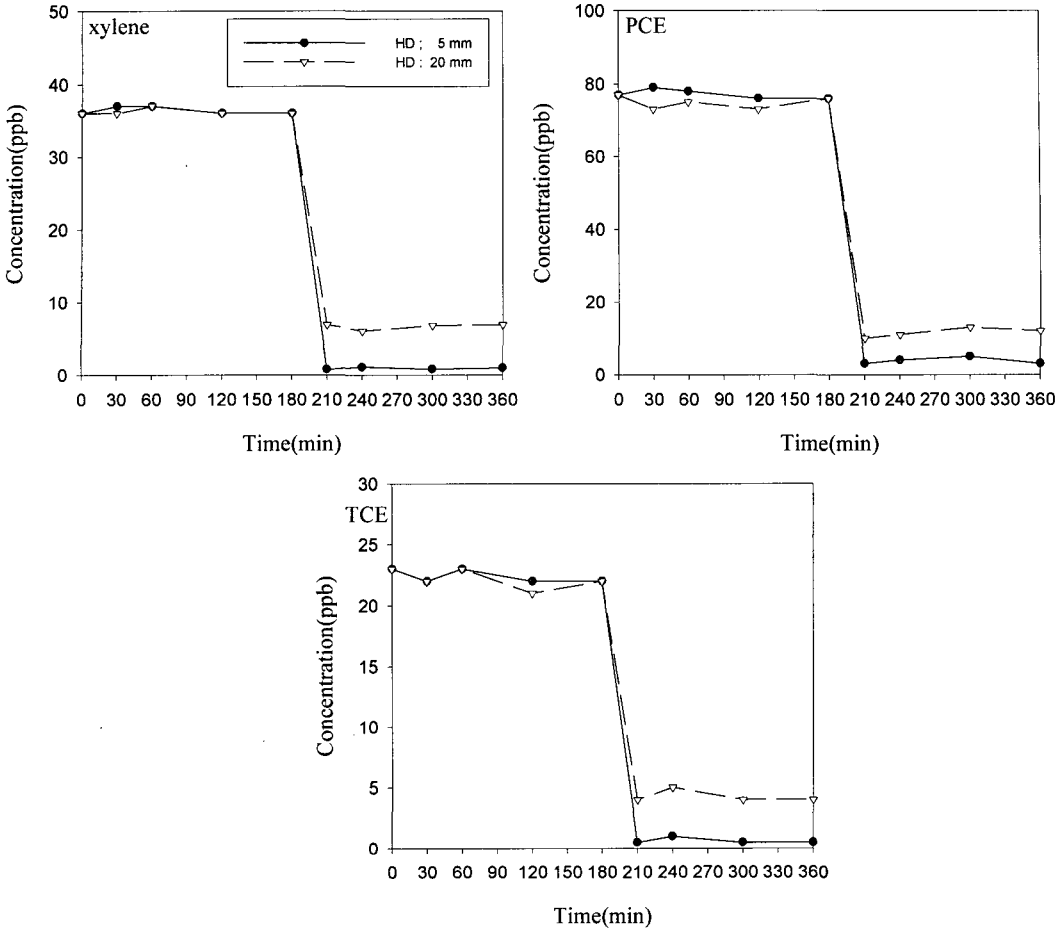


Fig. 3. Concentrations of xylene, PCE and TCE measured prior to and after turning on UV lamp for two reactors with different HD. The VOC concentrations shown at 'zero' minute in the figures indicate the inlet concentrations and the other concentrations outlet concentrations. UV lamp was turned on at 181 min.

경의 공기질을 개선시키는데 활용될 수 있음을 지지한다. 이러한 본 연구 결과는 낮은 농도의 카르보닐계 화합물들이 광촉매 반응에 의해 거의 완벽하게 분해된 것으로 보고한 Stevens 등 연구결과¹⁵⁾와 일치된다. 그러나, HD가 증가함에 따라 PCO 분해효율은 감소하는 것으로 나타났다. Table 2에 나타난 바와 같이 VHC 분해효율은 82%에서 85% 사이로 나타났다. 따라서, PCO 반응기의 HD가 실내 공기질을 개선하기 위하여 TiO₂ 광촉매 기술을 활용할 때 주요한 인자로 작용하는 것을 알 수 있다. HD가 증가함에 따라 촉매와 광원 사이의 거리가 멀어지기 때문에 큰 HD 반응기의 경우 UV 세기가 약화되어 VHC 분해효율이 감소되는 것으로 이해된다. UV 세기는 5.0 mm와 20.0 mm HD 반응기 각각에 대하여 5.8 mW/cm² 및 3.8 mW/cm² 이었다. 톨루엔과 포름알데히드를 대상으로 연구한 Obee와

Brown¹¹⁾에 의하여 VHC의 PCO 분해효율은 UV 세기에 비례하는 것으로 밝혀졌다. 나아가, Peral과 Ollis¹⁰⁾도 아세톤, 1-부탄올, 부틸알데히드, 포름알데히드 및 자일렌에 대해서도 유사한 연구결과를 보고하였다. 한편, 본 연구에서 동일한 체류시간을 제공하기 위하여 HD가 큰 반응기에 대해서는 높은 유량을 이용하였기 때문에 HD가 큰 반응기에서는 질량이동속도도 영향을 미칠 수 있을 것이다. 그러나, 구체적인 내용은 나중에 설명되지만 본 연구결과에서는 질량속도가 VHC의 PCO 분해효율에 미치는 영향이 거의 없는 것으로 나타났다.

3.3. FT 영향

PCO 분해효율에 대한 VHC 상호작용을 평가하기 위하여 두 개의 연료 주입형태(개별적 주입 및 혼합물 주입)가 비교되었다. Fig. 4에서는 두개의

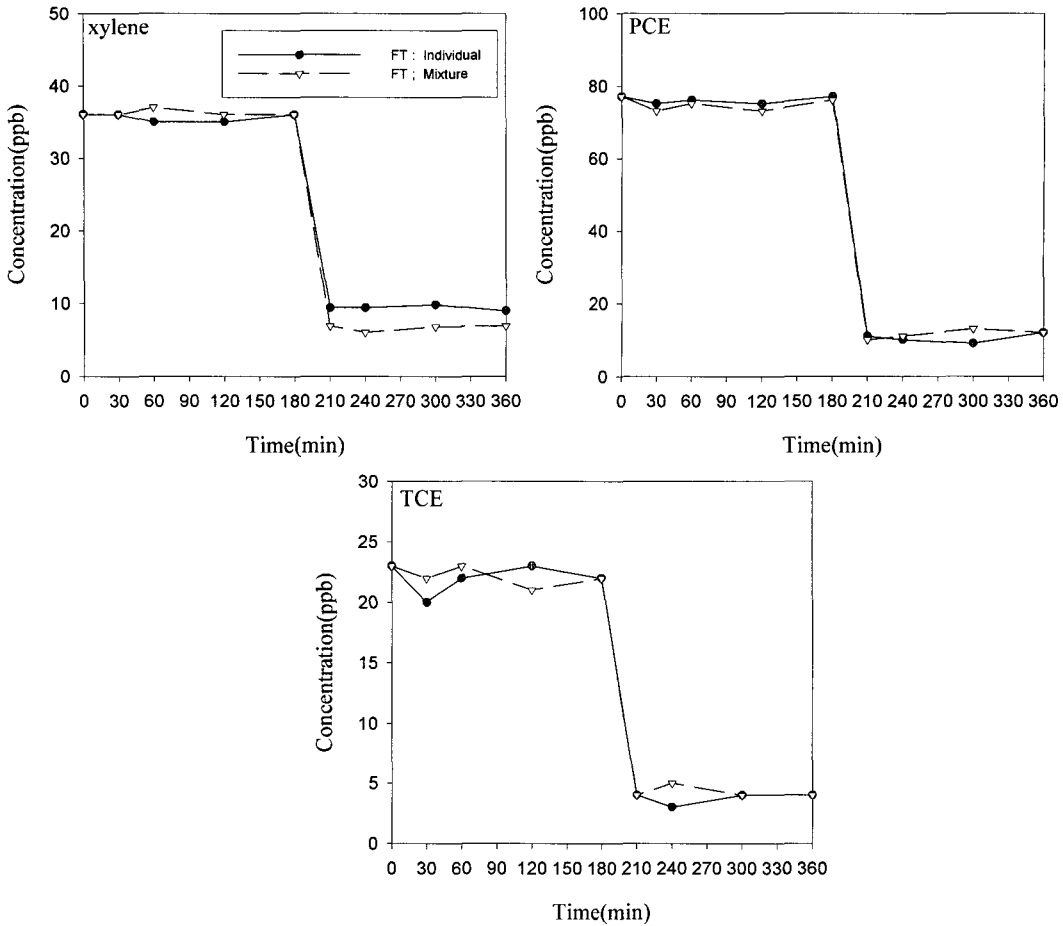


Fig. 4. Concentrations of xylene, PCE and TCE measured prior to and after turning on UV lamp for two FT tests of target VOC. The VOC concentrations shown at 'zero' minute in the figures indicate the inlet concentrations and the other concentrations outlet concentrations. UV lamp was turned on at 181 min.

다른 FT에 대하여 UV 램프를 켜기 전후에 측정된 VHC 농도를 보여준다. Table 2에 나타난 바와 같이 자일렌의 경우 PCO 분해효율은 개별적 주입형태보다 혼합물 주입형태에서 높게 나타났다. 자일렌의 PCO 분해효율이 개별적 주입의 경우 74%로 나타난 반면 혼합물 주입의 경우에는 82%로 나타났다. 낮은 농도(ppb)를 이용한 이러한 연구결과는 높은 농도를 이용한 선진연구^{20,21,24)} 결과와도 일치하게 나타났다. d'Hennezel과 Ollis²¹⁾는 TCE가 방향족 화합물질의 PCO 분해효율을 증대시키는 것으로 보고하였다. 또한, Sauer등²¹⁾도 다른 두 개의 염소계 탄화수소인 PCE와 트리클로로프로펜이 자체적으로 높은 PCO 분해효율을 나타내었고 방향족화합물의 PCO 분해효율도 증대시키는 것으로 보고하였다. Berman과 Dong²⁴⁾은 PCO 분해시 TCE의 역할은 방향족화합물의 파괴를 유발시키는 연쇄반응을 초기화시킬

수 있는 라디칼을 제공하는 것으로 제안하였다. 이어서, Luo와 Ollis²⁵⁾가 톨루엔의 새로운 활성 경로를 포함하는 구체적인 반응 기작을 제시하였다.

3.4. RM과 IPS 영향

PCO 분해효율에 대한 RM과 IPS의 영향을 평가하였다. Fig. 5는 다른 두 개의 RM(석영과 SS)에 대하여 UV 램프를 켜기 전후의 실험 과정 중에 측정된 VHC 농도를 보여준다. PCO 분해효율은 세 개 VHC 모두에 대하여 석영보다는 SS 반응기에서 높게 나타났다. PCO 분해효율은 SS에 대하여는 87%에서 92% 범위이고 석영에 대해서는 82%에서 85% 범위로 나타났다. 이러한 차이에 대한 가능한 하나의 설명으로서 PCO 반응기 내부의 UV 조사효율을 들 수 있다. 석영 반응기의 경우, 일부 UV가 투과해서 외부로 유출될 수 있다. 따라서, 석영 반응기에 비

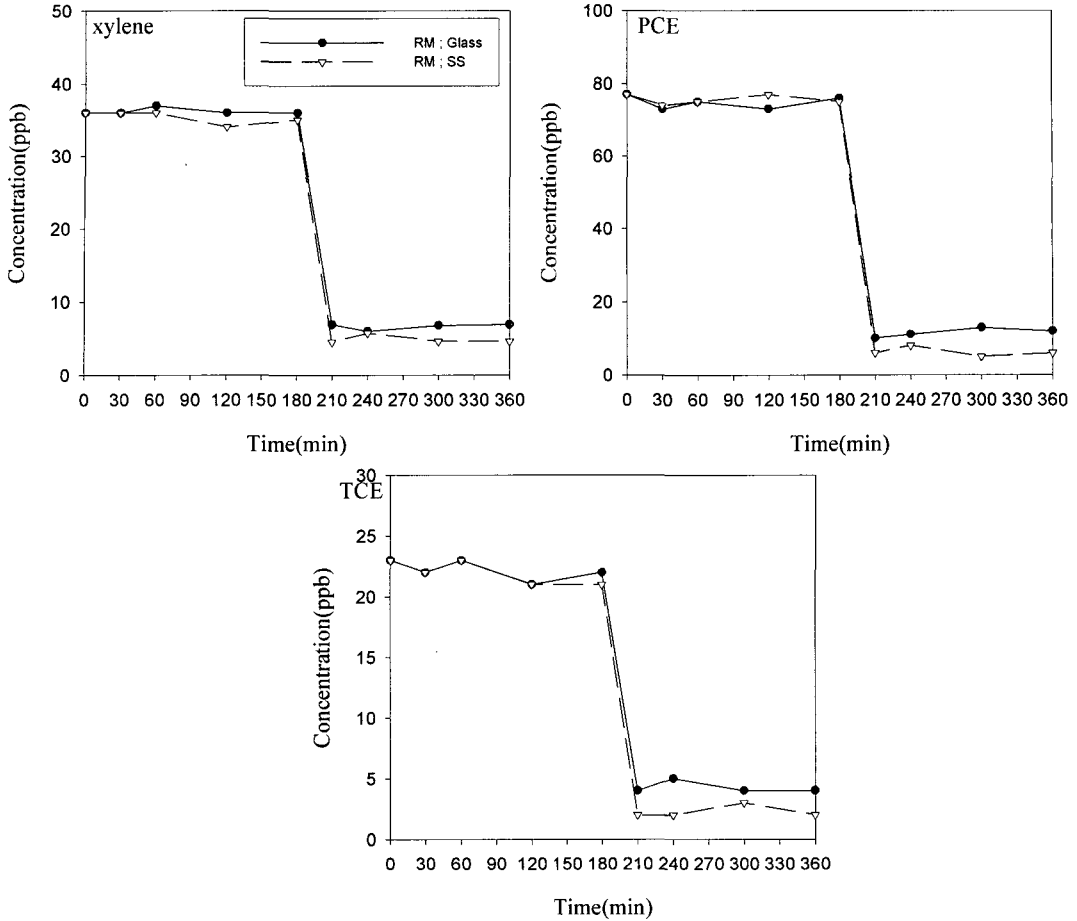


Fig. 5. Concentrations of xylene, PCE and TCE measured prior to and after turning on UV lamp for two reactors with different RM. The VOC concentrations shown at 'zero' minute in the figures indicate the inlet concentrations and the other concentrations outlet concentrations. UV lamp was turned on at 181 min.

해 SS 반응기는 높은 UV 조사효율로 인해 보다 높은 PCO 분해효율을 나타내 보인 것으로 설명된다.

Fig. 6은 다른 두 개의 IPS(2 mm 및 4 mm i.d.)에 대하여 UV 램프를 켜기 전후의 실험 과정 중에 측정된 VHC 농도를 보여준다. PCO 분해효율은 세 개 VHC 모두에 대하여 4 mm-IPS보다는 2 mm-IPS 반응기에서 높게 나타났다. PCO 분해효율은 2 mm-IPS에 대하여는 88%에서 92% 범위이고 4 mm-IPS에 대해서는 82%에서 85% 범위로 나타났다. 큰 IPS(4 mm i.d.)와 비교할 때 작은 IPS(2 mm i.d.)의 경우에는 유입속도가 증가하여 난류를 증대시키고 이로 인해 오염물질을 반응기의 내벽 촉매 표면으로 보다 효율적으로 이전·분포시킨다. 이와 같이 작은 IPS 반응기에서 향상된 VHC 분포가 큰 IPS 반응기와 비교하여 높은 분해효율을 나타내었을 것으로 설명된다.

3.5. PCO 반응기 유출구 CO 농도

본 연구에서 수행된 다섯 개 인자에 대한 실험(RH, HD, FT, RM 및 IPS 인자 실험)의 전 과정에 걸쳐 VHC와 더불어 반응기 유출구와 유입구에서 CO 농도를 측정하였다. 그림 7에 CO 측정농도가 요약되어 나타난다. 이 그림에서 "0" 분에 나타난 CO 농도는 반응기 유입구 농도이다. 반응기 유입구와 유출구의 농도가 동일하게 나타남으로서 확인되는 바와 같이 UV 램프를 켜기 전에 촉매 표면에서 CO의 흡착이 일어나지 않았다. VHC 농도 경향과 유사하게, CO의 경우에도 유출구의 CO 농도에 큰 변화가 없었기 때문에 UV 램프를 켜 후 30분 이내에 정상상태를 유지함을 알 수 있다.

Fig. 7에 나타난 바와 같이 UV 램프를 켜 후에 측정된 CO 농도가 UV 램프를 켜기 전의 농도보다 다소 높게 나타났다. 이러한 결과는 PCO 과정에서

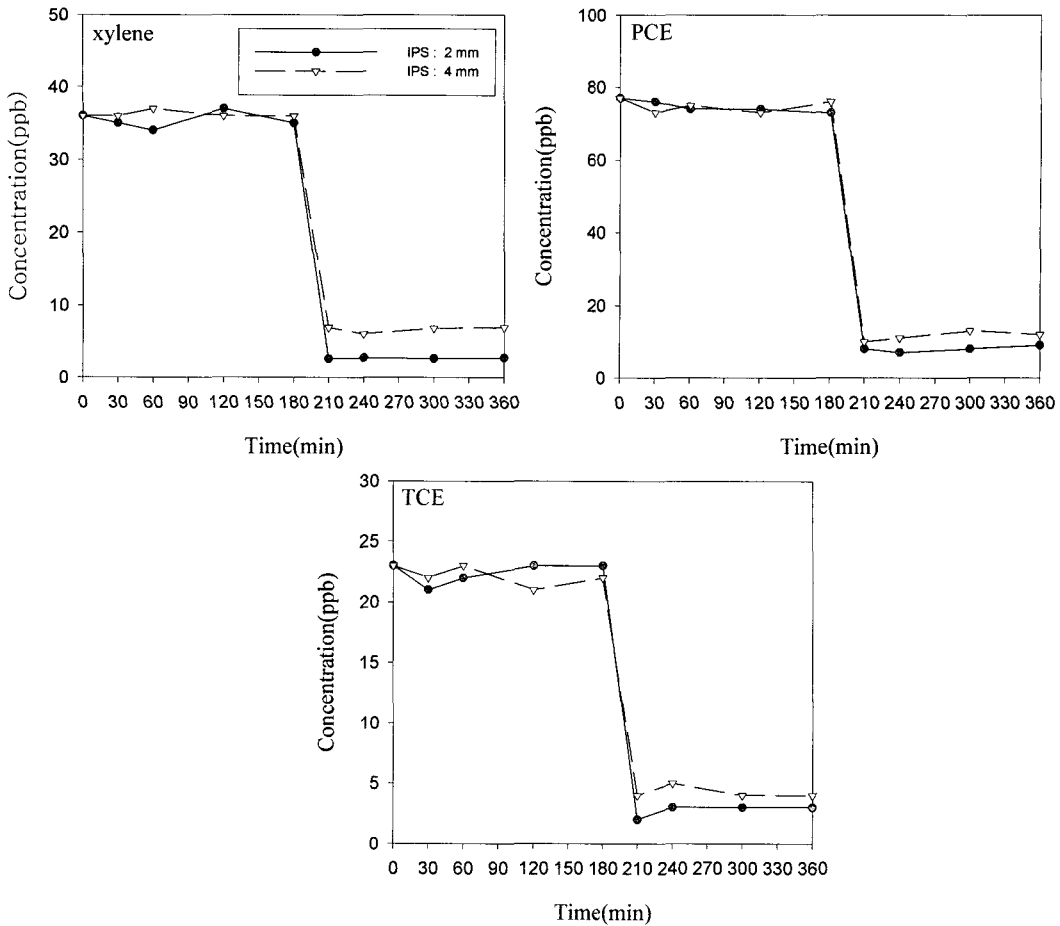


Fig. 6. Concentrations of xylene, PCE and TCE measured prior to and after turning on UV lamp for two reactors with different IPS. The VOC concentrations shown at 'zero' minute in the figures indicate the inlet concentrations and the other concentrations outlet concentrations. UV lamp was turned on at 181 min.

VHC가 불완전산화되어 일부 CO가 생성되는 것으로 설명된다. 이러한 경향은 벤젠 일부가 불완전산화되어 CO로 전환된다고 보고한 Jacoby 등¹³⁾ 연구 결과와도 일치한다. 이러한 CO 생성에도 불구하고 Occupational Safety and Health Administration (OSHA)에 명시된 작업장 CO 8 시간 노출 허용치 값인 35 ppm을 고려할 때 본 연구에서 생성된 CO 농도가 일반실내공기에 미치는 영향은 매우 미미한 것으로 평가된다. 나아가, PCO 공정 중에 일부 CO는 공기 중 VHC 분해시 함께 분해될 수 있다²⁶⁻²⁸⁾. Jacoby 등¹³⁾은 벤젠의 PCO 분해시 주 생성 물질은 이산화탄소(CO₂)인 것으로 보고하였고, 다른 선진연구들^{29,30)}도 많은 VHC의 PCO 분해시 반응기 출구에서 특별히 검출되는 부산물은 발견되지 않은 것으로 보고하고 있다. 따라서, 장래 연구의 확인이 요구되지만 조사대상 VHC는 PCO 분해과정에

서 대부분이 무해 무기물질인 CO₂로 변환되는 것으로 이해된다.

4. 결론

본 연구는 일반 실내환경에서 전형적으로 경험하게 되는 농도 범위인 VHC의 ppb 수준 중에서 최대 농도에 대하여 TiO₂ 광촉매 기법을 적용하여 실내 환경의 VHC 오염도를 저감시킬 수 있는지를 평가하기 위해서 수행되었다. VHC의 PCO 분해효율은 RH와는 무관하나 HD, RM, FT 그리고 IPS의 네 개 인자에 대해서는 직접적으로 관련이 있는 것으로 나타났다. 작동 조건에 따라 PCO 광촉매기법은 일반실내환경 조건에서 100% 가깝게 VHC를 제거시킬 수 있는 것으로 나타났다. PCO 공정 중에 생성되는 CO는 일반실내환경에서는 무시할 정도로 적은 것으로 나타났다. PCO는 낮은 압력과 실내온

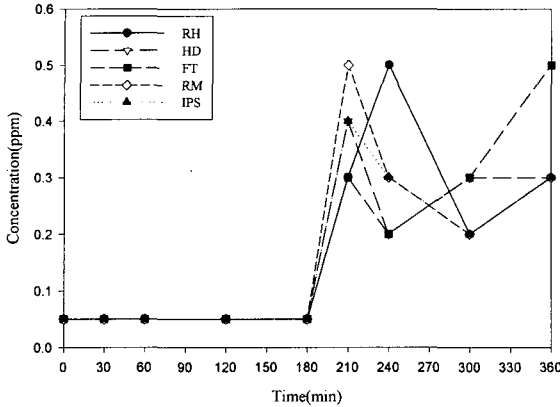


Fig. 7. Variation of CO concentrations at the PCO reactor outlet during the course of five tests (RH, HD, FT, RM, and IPS tests). The CO concentrations shown at 'zero' minute in the figures indicate the inlet concentrations and the other concentrations outlet concentrations. UV lamp was turned on at 181 min. The CO concentrations measured prior to turning on UV lamp were all below IDL and thus, they were set equal to 1/2 of IDL.

도에서 작동될 수 있다는 기존의 장법과 더불어 본 연구에서 발견하고 위에서 언급된 PCO 기법의 세 가지 특성을 고려할 때 PCO 광촉매 기법은 일반실내환경을 개선시키는데 주요한 기술로 제시된다. 동시에 본 연구결과는 PCO 광촉매 기법을 활용할 때 효율적인 PCO 분해를 위하여 네 개의 인자 (HD, RM, FT 및 IPS)도 반드시 고려하여야 함을 강조한다.

감사의 글

본 연구는 2002년도 경북대학교 특성화연구팀 (KNURT) 연구비의 지원으로 수행되었습니다.

참고 문헌

- Higgins, C. E., W. H. Greist and G. Olerich, 1983, Applications of Tenax trapping to cigarette smoking, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 66, 1074-1083.
- Wallace, L. A., E. D. Pellizzari, T. D. Hartwell, V. Davis, L. C. Michael and R. W. Whitmore, 1989, The influence of personal activities on exposure to volatile organic compounds, *Environ. Res.*, 50, 37-55.
- Schneider, P., G. Lörinci, I. L. Gebefügi, J. Heinrich, A. Kettrup and H. E. Wichmann, 1999, Vertical and horizontal variability of volatile organic compounds in homes in Eastern Germany, *J. Expos. Anal. Environ. Epidemiol.*, 9, 282-292.
- Tancrede, M. R., W. L. Zeise and E. A. C. Crouch, 1987, The carcinogenic risk of some organic vapors indoors: a theoretical survey, *Atmos. Environ.*, 21, 2187-2205.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA), 1990, Cancer risk from outdoor exposure to air toxics, PA-450/1-90-004a.
- Wallace, L., W. Nelson, R. Ziegenfus, E. Pellizzari, L. Michael, R. Whitmore, H. Zelon, T. Hartwell and R. Perritt, 1991, The Los Angeles TEAM study: personal exposures, indoor-outdoor air concentrations, and breath concentrations of 25 volatile organic compounds, *J. Expos. Anal. Environ. Epidemiol.*, 1, 157-192.
- Heavner, D. L., W. T. Morgan and M. W. Ogden, 1995, Determination of volatile organic compounds and ETS apportionment in 49 homes, *Environ. Int.*, 21, 3-21.
- Ilgen, E., N. Karfich, K. Levsen, J. Angerer, P. Schneider, J. Heinrich, H. Wichmann, L. Dunemann and J. Begerow, 2001, Aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment: Part I. Indoor versus outdoor sources, the influence of traffic, *Atmos. Environ.*, 35, 1235-1252.
- Chan, C. Y., L. Y. Chan, X. M. Wang, Y. M. Liu, S. C. Lee, S. C. Zou, G. Y. Sheng and J. M. Fu, 2002, Volatile organic compounds in roadside microenvironments of metropolitan Hong Kong, *Atmos. Environ.*, 36, 2039-2047.
- Peral, J. and D. F. Ollis, 1992, Heterogeneous photocatalytic oxidation of gas-phase organics for air purification, acetone, 1-butanol, butyraldehyde, formaldehyde and m-xylene oxidation, *J. Catal.*, 136, 554-565.
- Obee, T. N. and R. T. Brown, 1995, TiO₂ photocatalysis for indoor air applications: effects of humidity and trace contaminant levels on the oxidation rates of formaldehyde, toluene, and 1,3-butadiene, *Environ. Sci. Technol.*, 29, 1223-1231.
- Anderson, M. A., W. A. Zeltner, X. Fu, D. T. Tompkins and D. T. Reindl, 1996, Photocatalytic degradation of formaldehyde and other

- VOCs in indoor air, Center for Indoor Air Research Currents, December, 1, 4.
- 13) Jacoby, W. A., D. M. Blake, J. A. Fennell, J. E. Boulter, L. M. Vargo, M. C. George and S.K. Dolberg, 1996, Heterogeneous photocatalysis for control of volatile organic compounds in indoor air, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 46, 891-898.
 - 14) Obee, T. N., 1996, Photooxidation of sub-parts-per-million toluene and formaldehyde levels on titania using a glass-plate reactor, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 3578-3584.
 - 15) Stevens, L., J. A. Lanning, L. G. Anderson, W. A. Jacoby and N. Chornet, 1998, Investigation of the photocatalytic oxidation of low-level carbonyl compounds, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 48, 979-984.
 - 16) Ibusuki, T. and K. Takeuchi, 1986, Toluene oxidation on UV-irradiated titanium dioxide with and without O₂, NO₂ or H₂O at ambient temperature, *Atmos. Environ.*, 20, 1711-1715.
 - 17) Suzuki, K., 1993, Photocatalytic Purification and treatment of Water and Air, Ollis D.F., Al-Ekabi H., Eds. Elsevier: Amsterdam, 421-434 pp.
 - 18) Murabayashi, M., K. Itoh, J. S. Kim, E. Katori, K. Iguchi, K. Okamura, K. Kawashima and R. Masuda, 1994, Abstracts of Papers, The First International Conference on Advanced Oxidation technologies for Water and Air Remediation, London, Ontario, Canada, Elsevier: Amsterdam, June 25-30, 335-336pp.
 - 19) Weedon, A. C., 1994, Abstracts of Papers, The First International Conference on Advanced Oxidation technologies for Water and Air Remediation, London, Ontario, Canada, Elsevier: Amsterdam, June 25-30, 127pp.
 - 20) Sauer, M. L., M. A. Hale and D. F. Ollis, 1995, Heterogeneous photocatalytic oxidation of dilute toluene-chlorocarbon mixtures in air, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 88, 169-178.
 - 21) d'Hennezel, O. and D. F. Ollis, 1997, Trichloroethylene-promoted photocatalytic oxidation of air contaminants, *J. Catal.*, 167, 118-126.
 - 22) Baek, S. O., Y. S. Kim and R. Perry, 1997, Indoor air quality in homes, offices and restaurants in Korean urban areas-indoor/outdoor relationships, *Atmos. Environ.*, 31, 529-544.
 - 23) Jo, W. K. and J. W. Oh, 2001, Exposure to methyl tertiary butyl ether and benzene in close proximity to service stations, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 51, 1122-1128.
 - 24) Berman, E. and J. Dong, 1993, In "The Third International Symposium Chemical Oxidation: Technology for the Nineties" (Ecjenfelder, W. W., Bowers, A. R., Roth, J. A. Eds.), Technomic Publishers, Chicago, 183pp.
 - 25) Luo, Y. and D. F. Ollis, 1996, Heterogeneous photocatalytic oxidation of trichloroethylene and toluene mixtures in air: kinetic promotion and inhibition, time-dependent catalyst activity, *J. Catal.*, 163, 1-11.
 - 26) Damme, H. and W. K. Hall, 1981, Photocatalytic properties of Perovskites for H₂ and CO oxidation-influence of ferroelectric properties, *J. Catal.*, 69, 371-383.
 - 27) Linsebigler, A., G. Lu and J. T. Yates Jr, 1996, CO photooxidation on TiO₂, *J. Phys. Chem.*, 100, 6631-6636.
 - 28) Vorontsov, A. V., E. N. Savinov, G. B. Barannik, V. N. Troitsky and V. N. Parmon, 1997, Quantitative studies on the heterogeneous gas-phase photooxidation of CO and simple VOCs by air over TiO₂, *Cat. Today*, 39, 207-218.
 - 29) Fu, X., W. A. Zeltner and M. A. Anderson, 1995, The gas-phase photocatalytic mineralization of benzene on porous titania-based catalysts, *Appl. Catal.*, B6, 209-224.
 - 30) Blanco, J., P. Avila, A. Bahamonde, E. Alvarez, B. Sánchez and M. Romero, 1996, Photocatalytic destruction of toluene and xylene at gas phase on a titania based monolithic catalyst, *Catal. Today*, 29, 437-442.